



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C25D 21/14</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/18251</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 1995 (06.07.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01542</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. December 1994 (23.12.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 44 387.7 24. December 1993 (24.12.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20-24, D-10553 Berlin (DE).</p> <p>(71) Anmelder (nur für US): MEYER, Helga (Erbin des ver- storbenen Erfinders) [DE/DE]; Klosterheider Weg 18, D- 13467 Berlin (DE). FROMME, Petra (Erbin des verstorbe- nen Erfinders) [DE/DE]; Klosterheider Weg 18, D-13467 Berlin (DE). KAFTANSKI, Silke (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Klosterheider Weg 18, D-13467 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder: MEYER, Walter (verstorben).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUMACHER, Rolf [DE/DE]; Paderborner Strasse 7E, D-10709 Berlin (DE). DAHMS, Wolfgang [DE/DE]; Hermsdorfer Strasse 53A,</p>	<p>D-13437 Berlin (DE). SCHNEIDER, Reinhard [DE/DE]; Alte Fürther Strasse 37, D-90556 Cadolzburg (DE).</p> <p>(74) Anwalt: EFFERT, Udo; Drosselweg 36, D-16761 Stolpe-Süd (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR ELECTROLYTIC PRECIPITATION OF METALLIC LAYERS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ELEKTROLYTISCHEN ABSCHIEDUNG VON METALLSCHICHTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>No soluble anodes are used in the electrolytic precipitation of uniform metallic layers having determined physico-mechanical properties, in particular copper layers, as the geometric form of soluble anodes is modified by precipitation and the field line distribution in the electrolytic cells continuously changes. In order to solve the resulting problems, a process is disclosed according to which compounds of a redox system added to the precipitation solution are reacted during precipitation at the insoluble anodes. The resulting compounds draw new metal ions out of part of the reservoir that contains the metal to be precipitated in order to replace the metal ions precipitated from the solution. A process is thus disclosed in which the additive compounds are not destroyed, contrary to the state of the art.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Zur elektrolytischen Abscheidung gleichmäßiger Metallschichten mit bestimmten physikalisch-mechanischen Eigenschaften, insbesondere aus Kupfer, werden keine löslichen Anoden eingesetzt, da sich deren geometrische Form durch die Abscheidung verändert und sich daher die Feldlinienverteilung in der elektrolytischen Zelle fortwährend ändert. Um die hierbei entstehenden Probleme zu lösen, wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem während der Abscheidung an den unlöslichen Anoden Verbindungen eines der Abscheidelösung zugegebenen Redoxsystems umgesetzt werden. Die dabei entstehenden Verbindungen lösen aus einem Teile des abzuschcheidenden Metalls enthaltenden Reservoir neue Metallionen auf, um die der Lösung durch Abscheidung entnommenen Metallionen wieder zu ergänzen. Die vorliegende Erfindung zeigt ein Verfahren auf, bei dem die Additivverbindungen anders als nach dem Stand der Technik nicht zerstört werden.</p>		

(19)日本国特許庁(J.P.) (12)公表特許公報(A) (11)特許出願公表番号
特表平8-507106
(43)公表日 平成8年(1996)7月30日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	特許庁登録番号	FI
C 25 D 21/14	E	7141-4K	
3/38		9541-4K	

(21)出願番号	特願平7-51724	(71)出願人	アトーデヒ ドイツチュラント ゲゼルシ ャフト ミット ベシュレンクタル ハフ ツング ドイツ連邦共和国 デー・10553 ベルリ ン エラスムスシュトラッセ 20-24 シュエマツハー ローフ (72)発明者 ドイツ連邦共和国 デー・10709 ベルリ ン バーダーボルナー シュトラッセ 7 エー (72)発明者 マイヤー ヴェルター ドイツ連邦共和国 デー・13467 ベルリ ン クロースターハイダー ヴェーク 18 (74)代理人 井理士 伊藤 武久 (外1名) 最終頁に続く
(22)出願日	平成6年(1994)12月23日	審査請求	未請求
(85)国際文日出日	平成7年(1995)8月18日	予備審査請求	未請求(全40頁)
(86)国際出願番号	PCT/DE 94/01542		
(87)国際公開番号	WO 95/18251		
(87)国際公開日	平成7年(1995)7月6日		
(31)優先権主張番号	P 43 44 3 8 7		
(32)優先日	1993年12月24日		
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, US		

(54)【発明の名称】 金属層の電解析出のための方法と装置

(57)【要約】
所定の物理機械的特性を有する金属、特に銅の均一な層の電解析出のために、幾何学的形状が析出によって変化し、したがって溶解槽における力線の分布が連続的に変化するのを、溶性の陽極が用いられない。これに関連して生じる問題を解決するために、メッキ溶液で転換される酸化還元系の化合物が析出中に不溶性陽極で転換される方法が提案された。これに関連して生じる化合物は、析出によって溶液から除去される金属イオンを再び補充するために、析出されるべき金属のペースを含む容器から新しい金属イオンを溶解する。本発明は、従来の技術と異なり、添加化合物が破壊されないやり方を開示する。

【特許請求の範囲】

- 析出金属のイオン、電気化学的に可逆な酸化還元系の化合物、及び金属層の物理化学特性を制御するための添加化合物を含有するメッキ溶液からの、高い電流効率で、所定の物理機械特性の均一な金属層、特に銅層の電解析出の方法であって、
 - 一陰極；
 - 一不溶性で寸法的に安定な陽極；
 - 一陽極酸化によって形成された酸化還元系の酸化化合物を含有するメッキ溶液の通路上の好適な金属パーツの溶解によって金属イオンが形成される金属イオン発生器；及び
 - 一陰極の直近での酸化化合物の濃度が最小化され、好適には約0.015モル／リットルより少ない値になる手段を用いる方法。
- 酸化還元系の化合物の濃度が、金属イオン濃度を維持するために必要な値より僅かに低く保持されることを特徴とする請求項1に従う方法。
- 酸化化合物の濃度が金属イオン発生器を通る通路上で約ゼロの値に下がるような大きさに金属パーツの表面が選択されることを特徴とする請求項1又は2に従う方法。
- メッキ溶液が高速流で陽極に進み、そこから高速で金属イオン発生器に移ることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に従う方法。
- 少なくとも1種の二次酸化化合物、好適には酸素が更に金属イオン発生器に導かれることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に従う方法。
- 陰極空間に存在する溶液の一部が、陽極に供給されることなく、金属イオン発生器に直接導かれることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に従う方法。
- 金属イオン発生器を通して導かれるメッキ溶液が陰極に直接流れ、その後、流れの偏向によって陽極へ流れることを特徴とする請求項1～6のいずれか一

項に従う方法。

8. 陰極 (6, 24, 69) 及び不溶性で、好適には穴の開いた寸法的に安定な陽極 (5, 23, 74) と接触するメッキ溶液から、高い電流密度で、所定の物理機械的特性の金属、特に銅の均一な層の電解析出のための装置であって、陰極と陽極の間に配置された電解質空間 (1) と、メッキ溶液を陰極及び陽極へ供給するための手段と、金属イオン発生器 (2, 21, 44, 66) と、陽極に供給されたメッキ溶液を金属イオン発生器へ移送するための第1手段と、金属イオン発生器から出るメッキ溶液を電解質空間に移送するための第2手段とを備えたり、前記手段が陽極と金属イオン発生器の間の小さな空間の間隔を架橋している装置。

9. 陽極の近傍に存在するメッキ溶液が高速で引かれるか、出

口 (4, 61, 77) を介して除去され金属イオン発生器 (2, 21, 44, 66) に移送されることとなる手段 (31, 62, 76) が備えられていることを特徴とする請求項8に従う装置。

10. 電解質空間 (1) がイオン透過性仕切壁 (17, 38, 80) によって幾つかの区画に分けられることを特徴とする請求項8又は9に従う装置。

11. 陰極の近傍に存在するメッキ溶液が電解質溶液 (1) から除去され金属イオン発生器 (2, 21, 44, 66) にもたらされることとなる出口 (18, 75) が備えられていることを特徴とする請求項8～10のいずれか一項に従う装置。

12. 頂部から充填され、下方域に底部 (48) を、及びメッキ溶液の入口として側方開口 (50) を有した少なくとも1本のパイプ連結部 (49) を、及び上方域に電解質容器 (45, 67) に排出するオーバーフロー部 (54, 78) を備える管状装置が、金属イオン発生器 (2, 21, 44, 66) として備えられていることを特徴とする請求項8～11のいずれか一項に従う装置。

13. 金属イオン発生器 (2, 21, 44, 66) の範囲内の傾斜した、好適には穴の開いた板 (55) を特徴とする請求項8～12のいずれか一項に従う装置。

14. 金属イオン発生器 (2, 21, 44, 66) の下方域に配置された空気の吹き込みのための手段 (56) を特徴とする請求項8～13のいずれか一項に従う装置。

15. 陰極を水平に把持し電気的に接触し水平方向に動かすための手段 (26, 70, 82) を特徴とする請求項8～14のいずれか一項に従う装置。

16. 回路基板の金属化のために請求項1～7のいずれか一項に従う方法の使用法。

17. 新しい特徴の幾つか又は全て、あるいは開示された特徴の組み合わせを特徴とする金属の電解析出のための方法。

18. 新しい特徴の幾つか又は全て、あるいは開示された特徴の組み合わせを特徴とする金属の電解析出のための装置。

【発明の詳細な説明】

金属層の電解析出のための方法と装置

本発明は、好ましくは銅の、所定の物理機械的特性を有する均一な金属層の電解析出のための方法と装置に関するものである。

少なくとも表面上が電気的に伝導性である素材を例えば銅で電解的に金属化（金属被覆）することは、長い間、公知であった。この目的のために、被覆されるべき素材は、陰極として接続され、陽極とともに、電解メッキ溶液と接触させられる。析出のために、電流の流れが陽極と陰極の間で起こる。

通常、メッキ溶液から析出される材料の陽極が用いられる。その場合、溶液から析出される金属の量は、陽極での溶解によってメッキ溶液に戻る。銅の場合には、析出した量と陽極で溶解した量とが、所定の電荷の流れに対してほぼ同じである。この方法は、少なくとも銅の場合、メッキ溶液の金属イオン濃度の散発的な測定と制御のみを要するだけなので、実施するのが容易である。

しかしながら、これら可溶性陽極を用いた方法を実施する際に不都合がある。析出する金属層の厚みが素材の表面上の全ての場所で非常に均一になるべきならば、可溶性陽極は溶解のために時間が経つにつれて形状を変化し、その結果、電解槽での力線の分布も変わるので、当該可溶性陽極はこの目的のためには条件付きでのみ好適であるにすぎない。不溶性の金属バスケット中に陽極として比較的小さく、例えば球形の金属片を使用することも、金

属部品がしばしば互いに食い込み合い、溶解方法の結果として金属部品の重なりでの滑動によって隙間がしばしば形成されるため、問題を解決するためには条件付きでのみ適するものである。

したがって、可溶性金属陽極よりもむしろ不溶性で、したがって寸法的に安定な陽極を用いる試みがしばしばなされた。材料として、例えばチタンや良質銅がこのために考慮される。これら陽極材料の使用によって、金属の陽極での溶解がもはや行われず、電解析出によって例えば酸素や塩素のようなガスが形成される。生成されたガスは陽極材料を攻撃し、徐々にこれを溶解する。

ドイツ特許第 2 1 5 8 9 号明細書 (DD 215 589 B5) には、不溶性陽極を用

いた電解析出の方法が記載されており、そこでは可逆的に電気化学的転換可能な物質がメッキ溶液への添加物として加えられ、メッキ溶液での激しくポジティブな対流によってメッキ装置の陽極に搬送され、電解電流によってそこで電気化学的に変換され、この変換後に激しくポジティブな対流によって陽極から離れ再生空間へ導かれ、当該再生空間においてそこに存る再生金属上で初期の条件に電気化学的に戻され、同時に当該再生金属の外部電力なしに非電着性金属析出の溶解があり、この初期条件において激しくポジティブな対流によって再び分離装置に供給される。この方法によって、不溶性陽極を使用する際の上記した不都合が避けられる。腐食性のガスの代わりに、メッキ溶液に加えられる物質は陽極で酸化され、陽極を攻撃しない。

再生空間での金属の溶解は、この場合、材料が処理されることに關して金属の析出の方法と無関係である。したがって、析出されるべき金属イオンの濃度は、再生空間での有効な金属表面によって、及び回路の流れ速度によって制御される。金属イオンが不足する場合、有効金属表面及び／又は析出空間から再生空間への流れ速度は増し、また金属イオンが過剰な場合、対応して減少する。この方法はしたがって、メッキ溶液中に可逆的に電気化学的転換可能な物質が高濃度であることを前提とする。これによって、添加物質（酸化還元系）の酸化された化合物は再び陰極で還元され、電流効率が減少する。

ドイツ特許公開公報第 3 1 1 0 3 2 0 号 (DE 31 10 320 AI) において、電解槽の陰極空間での陽イオンの陽極支持電解による陽イオン還元のための方法が記載され、ここでは陽極空間が還元剤として 2 価鉄（第一鉄）イオンを含有し、陽極は当該陽極を取り囲む陽極液に対して移動する。

ドイツ特許公開公報第 3 1 0 0 6 3 5 号 (DE 31 00 635 AI) において、電解メッキ装置中で沈殿すべき金属を電気メッキ溶液に補う方法と装置が記載され、ここでは化学反応によって電氣的に沈殿すべき金属が、電気メッキ容器中に含まれた電気メッキ溶液に備えられ、沈殿すべき金属の供給は閉鎖空間内部になされ、電気メッキ方法の進行に基づいて電気メッキ容器中で生じるガスは、電気メッキ溶液とともに、前記閉鎖空間に導かれ、そこで前記金。

属を溶解するために供給金属に用いられ、その結果、溶解された供給金属は電気メッキ容器中の電気メッキ溶液に再び加えられる。しかしながら、この方法を実施するのに必要な装置は、他のものの間にあって気密でなければならぬので、非常に高価である。

前記方法は、析出されるべき金属層の物理機械的特性を制御するために通常要求される添加化合物を再生されるべきメッキ溶液が含有していないという欠陥がある。そのような物質は主に有機物質である。

これら添加化合物によってのみ、例えば十分な輝き、破裂 (rupture) に関する高い延び及びハンダ衝撃試験 (soldering shock test) に関する割れに対する層の耐性のような、要求される層の物理機械的特性が得られるのである。これら化合物が添加されなければ、層は暗く、鈍く、そして粗い。

ドイツ特許公開公報第 2 6 1 6 1 3 号 (DD 261 613 AI) には、特有の物理機械的特性を有した銅層の形成のために或る添加物を使用して、寸法的に安定な陽極で酸性電解質から銅の電解析出を得る方法が開示され、そのメッキ電解質も同様に、上記した可逆的に電気化学的転換可能な添加物質を含有する。

そのようなメッキ溶液から沈殿した金属層の質は最初は特に物理機械的特性に關して要求を満足するが、長い間の析出後には、析出に関する消費によって濃度が減少するメッキ溶液中の物質が補われるとしても、低質な層が出るようになる。乏しい延性の銅

被覆が老化したメッキ溶液から生じ、そのような層はハンダ衝撃試験を受ける場合、穴の範囲において印刷回路上で裂ける。更に金属層の表面は鈍く粗くなるように不具合に変化する。

本発明はそれゆえ、従来技術の方法と装置配置の不具合を回避し、金属層、特に銅層の電解析出のための経済的な方法と好適な装置を見出すことを課題としている。添加化合物が金属層の所定の物理機械的特性を制御するためにメッキ溶液に添加され、上記方法と装置によって析出した金属層は所定の物理機械的特性を有し、金属層の当該特性は長い間の析出後ですら不具合に変化しない。更に、金属層の厚みは処理された材料の表面上のすべての場所ではほぼ同じになり、析出は

高い電流効率で可能となる。

上記課題は請求項 1、8 及び 16 によって解決する。本発明の好適な実施例は従属の請求項に示されている。

処理される材料の表面上で十分に均一な層厚を得るために、不溶性で寸法的に安定な陽極が用いられる。析出によって消費される金属イオン、即ち、好適な使用においては銅イオンを補うために、析出されるべき金属からなる部品 (パーツ) を含む金属イオン発生器が用いられる。メッキ溶液は、金属イオンの他に、電気化学的に可逆な酸化還元系の化合物を含有する。金属イオンの消費によって能力を失ったメッキ溶液の再生のために、当該溶液は陽極のそばを流通し、それによって酸化還元系の酸化化合物が形成される。その上に、当該溶液は金属イオン発生器を介して導か

れ、酸化化合物が金属部品と反応して、金属イオンを形成する。同時に酸化還元系の酸化化合物は還元状態に転換される。金属イオンの形成によって、メッキ溶液に含有された金属イオン濃度の全濃度は一定に維持される。金属イオン発生器から、メッキ溶液は再び、陰極及び陽極と接触した電解質空間へ戻る。

溶液は更に、層の物理機械的特性を制御するための添加化合物を含有する。メッキ溶液からの長い間の析出後であっても層の特性を維持するために、陰極の直ぐ近傍での酸化還元系の酸化化合物の濃度が最小、好適には約 0.015 モル/リットルより低い値となりうる本発明に従う手段が備えられる。

自明ながら、上記添加化合物は酸化還元系の酸化化合物によって分解される。このようにして添加化合物の濃度は一方で制御されることがなく減少することとなる。これら化合物の濃度の決定は一般的に非常に扱いにくく、当該化合物の含有量は層の物理機械的特性に対し非常に敏感であるので、特性の変化した層のみが必然的に析出され、そのような要求のための十分に速く行われ且つ正確な分析技術が利用できない。

この問題は、添加化合物の分解に関して層の特性に有害な影響を与える反応生成物が形成され、その結果、長い電解後に、添加化合物の含有量が有害な反応生成物の濃厚化によって維持されるとしても、その特性が要求を満たさない層のみ

が、なお析出されるという事実によって更に強まる。

陰極の近傍での酸化化合物の濃度が最小、好適には約0.015モル/リットルより低い値となりうる本発明に従う手段について、下記に説明する。

メッキ溶液に加えられる酸化還元系の化合物の総量は、メッキ溶液を有した金属イオン発生器に供給される酸化還元系の酸化化合物の量が実質的に金属イオンの形成を伴う金属部品の溶解に必要とされるように、決定される。

溶解によってもたらされる金属イオンの量は、析出によってメッキ溶液中で失われる分を丁度補わなければならない。したがって、金属イオン濃度を維持するため、及び金属イオン発生器内に導かれる酸化化合物の量の完全な還元のために、金属イオン発生器中の金属部品の表面の最小サイズが求められる。この表面は、所望されるけれども特に可変である必要はない限りで、向上き方向に増加する。それ故、金属イオン発生器への金属部品の更なる充填が、所望の量、上記最小量において技術的に簡単にもたらされる。

陽極と金属イオン発生器の間の空間距離は小さくなければならない、陽極に達したメッキ溶液を金属イオン発生器へ移送し、また金属発生器から電解質空間へ戻すための連結部は短くなければならない。このようにして、結局、電解質空間内の酸化化合物の滞留時間が短くなる。酸化化合物を含有するメッキ溶液の金属イオン発生器への素早い移送によって、これら化合物もまた、酸化還

元系の還元化合物へ転換されるのに、僅かに短い寿命のみを有する。

更にメッキ溶液の流れ速度は、特に陽極から金属イオン発生器へ移送するに關して、できるだけ速くしなければならない。

酸化化合物の濃度をできるだけ低く維持するために、更に別の酸化剤を直接金属イオン発生器へ導くことが可能である。大気中の酸素がこの目的のために特に好適である。酸素の金属部品の反応に關して、水のみが生じ、析出プロセスに何ら影響を及ぼさない。

空気を金属イオン発生器に導くために、大気中の酸素を吹き込むための手段が、発生器の下部領域に備えられる。

析出によってメッキ溶液から除去された金属イオンを補うための別の可能性は、原則として、化合物乃至塩の形態で金属イオンをメッキ溶液に添加することである。しかしながら、この場合において、必然的に金属イオンとともに加えられる化合物乃至塩の陰イオン部分の濃度は、化合物の連続添加のために、連続的な増加を回避することができず、その結果、或る時間経過後に当該溶液は棄てなければならぬ。この場合、もし金属イオンの僅かな部分だけが、対応する化合物乃至塩の添加によって補われることになるならば、溶液の廃棄までの時間がかなり長くなる。塩の添加によって金属イオンを補うことを、金属イオン発生器中の溶液の再生と組み合わせることによって、化合物乃至塩の添加は、必

要な補充の数パーセントにまで減らすことができる。

この場合、メッキ溶液中の金属イオン濃度を制御の観点から簡単に且つ素早く制御することは、利点を有する。

前記方法を用いて得られる陽極に形成される酸化還元系の酸化化合物の寿命を減らすことによって、及び化合物の濃度の最小化によって、添加化合物の可能性としての分解が避けられるか、少なくとも限定的に減らされる。

電解質空間での金属イオン濃度はまた、メッキ溶液の循環の特有なやり方によって制御される。電解電流によって陽極で電気化学的に酸化化合物へ再び転換される酸化還元系の還元化合物が、陰極空間に存在する。メッキ溶液の一部のみが陰極の近傍にある空間から陽極へ、及びそこから金属イオン発生器内へ案内されるならば、酸化化合物の量、及び金属イオン濃度は減らされる。酸化化合物を含まないこの溶液の残りの部分は、他方で、金属イオン発生器へ直接導かれる。この目的のために、分かれた出口がメッキ溶液のために備えられ、これらは陰極の近傍に位置する。当該出口によって分岐する溶液は、適当なパイプラインを通じて、金属イオン発生器へ流れる。

溶解されるべき金属の表面は、金属イオン発生器へ案内される全ての酸化化合物が電気化学的に転換されるようにたっぱりとした大きさになっている。

このやり方によって、メッキ溶液中の金属イオン濃度の簡単な

制御及び達成するのに技術的に簡単な当該制御の自動化が可能となる。一方で陰極から陽極を経て金属イオン発生器への、他方で陰極から直接金属イオン発生器へのメッキ溶液の容積流れを制御することによって、金属イオン濃度は容易に調整される。

当該制御のために、回路におけるメッキ溶液の流れ速度及び陰極と陽極の間の電圧も、調整可能である。

電解質空間での流れの条件は、一方でメッキ溶液の流れが陰極から陽極へ向きながら、他方でメッキ溶液が先ず陰極で直接作用するようになっていることである。このメッキ溶液が先ず陰極で直接作用することは、十分に高い電流密度と特定の物理化学的特性を備えた均一層を経済的に得ることが可能であるために必要である。当該流れは、ノズル組立品又はサージノズルを用いて陰極に対する直接流れ、及び陽極へ向かうこの流れの二次的偏向によって生まれる。

本発明の方法を実施するのに好適な装置配置は、陰極の他に、不溶性で好ましくは穴の開いたある寸法的に安定な陽極、当該陰極及び陽極に対するメッキ溶液の流れのための装置（ノズル組立品、又はサージノズル）、陽極への流れを偏向する手段、並びに陽極に供給されたメッキ溶液を金属イオン発生器へ移送するための並びに金属イオン発生器で出るメッキ溶液を電解質空間へ戻し移送するための連結ラインを備えてなる。好適な実施例において、メッキ溶液を引っ張るための手段も、陽極から金属イオン発生器

へのメッキ溶液の移送に関する流れの速度を増すために備えることが可能である。

陰極及び/又は陽極の近傍に位置するメッキ溶液の部品の混合を避けるために、電解質空間も、イオン透過性仕切壁（イオン交換器、ダイアフラム）によって幾つかの区画に細分されう。

金属イオン発生器は好ましくは、上方から充填され、底部を備え、電解質の流入のために側方開口を有した少なくとも1つのパイプソケットを備え、並びにその上部領域において電解質容器へ流出するオーバーフロー部を備える管状装置である。特に好都合な実施例において、傾斜した、好ましくは穴の開いたプレート

が金属イオン発生器の内部に配置される。

当該方法は、回路基板の金属化に特に好適である。この場合、銅が特にその表面と穴の壁に析出する。

回路基板が上方からメッキ溶液に漬けられる通常の浸漬装置が用いられるか、さもなければ回路基板が水平に把持され適当な手段によって水平方向に動く水平設備が用いられる。

同様に記載された装置配置から本発明の方法で好ましく析出されうる銅の他に、他の金属、例えばニッケルも原則的に本発明の方法に従い析出されうる。

銅浴の基本組成は本発明の方法を用いる際に比較的広い範囲内で変更可能である。一般に次の組成の水溶液が用いられる：

硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 20～250 g/l
好ましくは 80～140 g/l

又は 180～220 g/l

硫酸、濃縮したもの

好ましくは 50～350 g/l

又は 180～280 g/l

好ましくは 50～90 g/l

硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.1～50 g/l

好ましくは 5～15 g/l

塩化物イオン (例えば NaCl として添加したもの) 0.01～0.18 g/l

好ましくは 0.03～0.10 g/l

硫酸銅の代わりに、他の銅塩も少なくとも部分的に用いることができる。硫酸も同様に、フッ化ホウ酸、メタンスルホン酸又は他の酸によって全体的に又は部分的に代替されうる。塩化物イオンはアルカリ塩化物として、例えば塩化ナトリウム、又は塩化水素酸の形態において、p. A. として添加される。塩化ナトリウムの添加は、ハロゲンイオンが既に添加物に存在しているならば、全体的に又は部分的に省略することができる。

活性な $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 酸化還元系が、硫酸第一鉄 7 水和物から形成される。そ

れは水性酸銅浴中の銅イオンの再生に非常に好適である。しかしながら、流水の処理に関連した問題となるよう

な、化合物中に生物学的に非分解性の(かたい)錯体前駆体を含有しないことを条件として、他の水溶性鉄塩も用いることができ、特に硫酸第二鉄無水物を用いることができる(例えば、鉄・アンモニウムアルミニウム)。

鉄塩の他に、チタン、セリウム、バナジウム、マンガン、クロム等の元素を含む化合物も、更なる酸化還元系として好適である。用いられうる化合物は、特に、硫酸チタニル(titanyl sulfuric acid)、硫酸セリウム、メタバナジウム酸ナトリウム、硫酸マンガン及びクロム酸ナトリウムである。特有の使用のために、上記酸化還元系の組み合わせも用いることができる。

本発明の方法で、公知で電解金属析出において自身立証された他の元素も使用され続ける。それ故、通常の増白剤、均一化剤及び表面活性剤を、例えばメッキ溶液に添加することができる。所定の物理機械的特性を有する銅沈殿物を得るために、少なくとも1種の水溶性の硫黄系化合物及び酸素含有の高分子化合物が添加される。酸素含有の硫黄系化合物、重合体の酸素系化合物及び/又は重合体のフェナゾニウム化合物のような添加化合物も同様に用いることができる。

添加化合物は次の濃度範囲でメッキ溶液中に含まれる：

普通の酸素含有高分子化合物 0.005~20g/l
好ましくは 0.01 ~ 5g/l

普通の水溶性硫黄系有機化合物 0.0005~0.4g/l
好ましくは 0.001~0.15g/l

添加化合物としてチオ尿素誘導体及び/又は重合体のフェナゾニウム化合物及び/又は重合体の酸素系化合物が次の濃度で用いられる：

好ましくは 0.0001~0.50g/l
0.0005~0.04g/l

メッキ溶液の調製のために、添加化合物が上に示された基本構成に加えられる。銅の析出のための条件が下に示される：

pH <1
温度： 15℃ ~ 50℃
25℃ ~ 40℃
好ましくは
陰極電流密度： 0.5~12A/dm²
好ましくは 3 ~ 7A/dm²

幾つかの酸素含有の高分子化合物が次の表1に列挙される：

表1：(酸素含有高分子化合物)

- ・カルボキシメチルセルロース
- ・ノニルフェノール-ポリグリコールエーテル
- ・オクタンジオイル-ビス-(ポリアルキレングリコールエーテル)
- ・オクタノールポリアルキレングリコールエーテル
- ・オレイン酸-ポリグリコールエーテル
- ・ポリエチレン-プロピレングリコール
- + ポリエチレングリコール
- ・ポリエチレングリコール-ジメチルエーテル
- ・ポリオキシプロピレングリコール
- ・ポリプロピレングリコール
- ・ポリビニルアルコール
- ・ステアリン酸ポリグリコールエスチル
- ・ステアリアルアルコールポリグリコールエーテル
- ・β-ナフトールポリグリコールエーテル

表 2: (硫黄系化合物)

・ 3-ベンゾチアゾリル-2-(チオ)-プロピルスルホン酸、 ナトリウム塩	ナトリウム塩
・ 3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩	ナトリウム塩
・ エチレンジチオジプロピルスルホン酸、ナトリウム塩	ナトリウム塩
・ ビス-(p-スルホフェニル)-ジスルフィド、二ナトリウム塩	
・ ビス-(ω -スルホプロチル)-ジスルフィド、二ナトリウム塩	
・ ビス-(ω -スルホヒドロキシプロピル)-ジスルフィド、 二ナトリウム塩	二ナトリウム塩
・ ビス-(ω -スルホプロピル)-ジスルフィド、二ナトリウム塩	
・ ビス-(ω -スルホプロピル)-スルフィド、二ナトリウム塩	
・ メチル-(ω -スルホプロピル)-ジスルフィド、 二ナトリウム塩	二ナトリウム塩
・ メチル-(ω -スルホプロピル)-トリスルフィド、 二ナトリウム塩	二ナトリウム塩
・ O-エチル-ジチオ炭酸-S-(ω -スルホプロピル)-エステル、 カリウム塩	カリウム塩
・ チオグリコール酸	
・ チオ燐酸-O-エチル-ビス-(ω -スルホプロピル)-エステル、 三ナトリウム塩	三ナトリウム塩
・ チオ燐酸-トリス-(ω -スルホプロピル)-エステル、 三ナトリウム塩	三ナトリウム塩

水溶性を呈するのに適した機能基を有した幾つかの硫黄系化合物が上記表 2 に

示されている。

電解質空間への空気の吹き込みによって、メッキ溶液は動かされる。陽極及び／又は陰極への空気の添加作用によって、それら

表面の領域での対流が増加する。このようにして、陰極及び／又は陽極の近傍での物質移動 (mass transport) が最適化され、その結果、より高い電流密度が得られる。例えば酸素や塩素のようなおそらく僅かな量で製造される腐食性の酸化剤は、それによって陽極から離れるように導かれる。陽極と陰極の動きによって、対応する表面上での物質移動が改善される。このようにして、一定の拡散制御された析出が得られる。当該動きは、均一な側方運動で、及び／又は振動によって、水平に、垂直に起こる。空気の作用との組み合わせは、特に有効である。

不活性材料が陽極のために用いられる。メッキ溶液と使用される酸化還元系に対して化学的及び電気化学的に安定な陽極材料が適当で、白金、イリジウム、ルテニウム若しくはそれらの酸化物又は混合酸化物で被覆されたチタン又はタンタルが基礎材料として適当である。球状体でプラストされ、それによって穴のないようにコンパクト化されたイリジウム酸化物表面を有するチタン陽極は、十分に耐性があり、したがって、長い寿命を有した。陽極の電流密度又は陰極と陽極間の電圧を介して調整された陽極電位によって、陽極で生じる腐食反応の量が決定される。2 アンペア / dm² でその成形率は非常に小さい。したがって、この値を越えないようにするために、大きな有効陽極表面が望ましい。したがって、限定された 3 次元寸法の場合、穴の開いた陽極が好ましく、例えば適当なコーティングのある陽極ネット乃至拡張金属

が用いられる。このようにして、大きな有効表面の利点は、メッキ溶液による陽極を通る集約的な流れの同時可能性と組み合わせ、生じるいかなる腐食反応ももたらすことができる。陽極ネット及び／又は拡張金属は、更に、幾つもの層において用いられる。このようにして、有効表面は対応して増し、所定の電気メッキ電流での陽極電流密度が減少する。

メッキ溶液によって貫流される金属が別の容器、金属イオン発生器に補充され

る。銅析出の場合、例えば小片、球状又はペレット状の金属銅部品が金属イオン発生器中に存在する。再生に用いられる金属銅は燐を含む必要はないが、燐は妨げではない。可溶性銅陽極の付加使用に関して、陽極材料の構成は、他方で非常に重要である。その場合、銅陽極は約 0.05% の燐を含まなければならない。そのような材料は高価で、燐の添加は電解槽に、補助濾過によって取り除かなければならない残留物を生じる。

本発明の方法に従い、添加物を含有しない金属銅部品を使うことも可能なので、銅くずを含む電解銅が概して用いられる。興味深い別例としては、プリント回路基板の製造に関して大量に得られるような、銅で被覆された回路基板廃物が別の金属を含まないことを条件に、同様にこのために用いることができることである。重合体のベース材料とこれに適用された銅層とからなるこの廃物は、2つの材料間の固い結合のために、高費用をかけてのみ伝統的なやり方で処理可能である。これに適する金属イオン発生器内

でこの廃物の銅を有益に溶解した後、ベース材料の分別された処理が可能である。同様のやり方で、不良品とされた回路基板も用いることができる。

更に、機械的及び/又は化学的残留物の除去のためのフィルタも同様にメッキ溶液の循環中に挿入することができる。しかしながら、それらフィルタの必要性は、陽極への燐の混合によって生じる陽極スラッジが存在しないので、可溶性陽極を有する電解槽よりも低い。

本発明の更なる説明、及び更なる好適な実施例のために、以下の概略的な図面が関係する。

図 1 は、浸漬処理のための装置の原理を示す。

図 2 は、ダイヤフラムのない及びダイヤフラムのある装置の原理を示す。

図 3 は、メッキ溶液の連続導入をする装置の原理を示す。

図 4 は、処理される材料の水平搬送のための装置の原理を示す。

図 5 は、浸漬処理のための装置での金属イオン発生器を示す。

図 6 は、処理される材料の水平搬送のための装置での金属イオン発生器を示す。

図 1 において、本発明の方法が概略的に示された装置を基礎として示される。

電解質空間 1 は容器 3 内に位置する。金属イオン発生器 2 は、陽極 5 から金属イオン発生器への及び当該発生器から電解質空間へ再び戻るメッキ溶液供給のための短い通路となる

ように、構成され、容器 3 に対して配置される。この理由のために、本例の場合、金属イオン発生器は不溶性陽極の近傍に配置された 2 つのパートに分かれている。しかしながらこの 2 つの分離は必要ではない。それ故、例えば、浴容器の側面乃至下方に単一ユニットとして配置されてもよい。溶解されるべき銅部分が、金属イオン発生器を通るメッキ溶液の簡単な通路をなすために、当該発生器内への緩やかなバイパス部へ導かれる。しかしながら他方、銅部分の最小の装荷がその中に維持されなければならない。ポンプ 11 はメッキ溶液を当該装置配置を紹介して閉鎖回路へ汲み上げる。陰極として連結された処理される材料 6 が、ここでは示されないノズル組立品乃至サージノズルを紹介して、矢印 14 によって示されるように、銅イオンの豊富なメッキ溶液によって作用される。このようにして、必要な質と必要な速度でもって処理される材料の表面上に銅層が析出する結果となる。更に別の流れが、電解質空間の範囲内で、処理される材料の近傍にある空間 15 から陽極の近傍にある空間 16 に向かう方向において生じる。陽極に運ばれたメッキ溶液は、穴の開いた陽極の場合、これらを貫通し、流れの進行で、金属イオン発生器に至る出口 4 に達する。このようにして、陽極に形成された酸化還元系の酸化化合物 (第二鉄イオン) の陰極空間 15 への搬送が最小化されることとなる。これは添加化合物の有害な分解を防止し、同時に陰極電流効率の増加となる。

陽極から出口を介して金属イオン発生器への搬送に沿って、添加化合物は、酸化還元系の酸化化合物の参加での化学的分解反応を介しておそらく分解される。したがって、メッキ溶液の高速での金属イオン発生器への最も短い可能な連結が電解質空間 1 の外側で望まれる。

銅部分での金属イオン発生器の最小装荷は、形成された酸化化合物が金属イオン発生器内で完全に転換し、金属イオン発生器の出口でのこれら化合物の濃度が

ほぼ零の値に低下することを確実なものとす。これは、金属イオン発生器内でメッキ溶液と接触する銅表面が酸化化合物の還元された化合物（第一鉄イオン）への完全な還元をもたらし、同時に銅イオンの形成に伴う銅の非電解分解となることを意味する。酸化還元系の還元された化合物は、添加化合物の分解に寄与しない。

陰極表面上の目標とした流れによって、所定の全循環に対して陽極は、より少ない電解質交換の対象となる。このようにして、陽極でおそらく生じる腐食性ガスは対応してゆっくり離れ、その結果、一方では陽極の腐食が増加し、他方では次の基準によって限定される：

- 低い陽極電流密度
- 陽極の不活性ベース材料
- 陽極の不活性被覆
- 陽極の表面緻密化
- 液体透過の陽極配列構成

これらの基準によって、金属層の物理化学的特性を制御するためにメッキ溶液に加えられる添加化合物は、不溶性で寸法的に安定な陽極を備えた装置配置においても使用可能となる。このために、添加化合物の特別な混合は必要でない。不溶性陽極の長い寿命と高い陰極電流効率とが得られる。

図 2 に、本発明に従う別の装置を示す。一方において、図 1 に示された装置配置と比べて、処理される材料の近傍にある空間 15、即ち、陰極空間と陽極の近傍にある空間 16、即ち、陽極空間とからなる電解質空間内のメッキ溶液の案内において相違する。これら空間は図の点線 17 によって分離される。第二鉄イオンから第一鉄イオンへの還元に関して金属イオン発生器 2 内で銅イオンの多かつたメッキ溶液は、各空間に別々に流れ、矢印 12 及び 14 によって示されるようにノズル組立乃至サージノズル（図示せず）を介して陽極 5 及び陰極処理材料 6 に流れる。陽極空間 16 内のメッキ溶液の陰極空間 15 内の溶液との混合は、特にメッキ溶液が陽極空間からの自身の出口 4 を有し、それとは別に、メッキ溶液が陰極空間に出口 18 を有する理由から、僅かな程度だけ生じる。この実施例

において、第二鉄イオン濃度は、金属イオン発生器 2 への入口と直接連結して金属イオン発生器への短い案内路を形成することとなる陰極空間で低く維持される。他方、陰極空間から出口 18 を介して発生器への搬送路は、陰極空間にあるメッキ溶液に含有される還元化合物と添加化合物との間に有害な相互作用がないので、長くすることができる。陰極及び陽極空間でのメッキ溶液の僅かな電解質混合すらも避けるために、これら空間は、メッキ溶液によって自身が化学的に変化するしないイオン透過性の仕切壁（ダイヤフラム）によってそれぞれ鎖 17 に沿って分けられている。仕切壁は非常に僅かな程度だけメッキ溶液に対し透過性であり、そうであれば、空間 15 と 16 とで異なる静水圧のゆっくりとした均一化だけをおそらく可能とする。金属イオンと対応する対イオンとに対する透過性を備えたポリプロピレン布地乃至他の膜（例えばアメリカ、デラウェア州ウィルミントン市 Du Pont de Nemours, Inc. の Nafion）が例えば適当である。仕切壁による空間の分離によって、メッキ溶液は例えば、陽極空間から陰極空間へ渦巻くことで通ることができないことが確実にされる。このやり方によっても、陰極近傍での酸化還元系の酸化化合物の濃度が更に減少することとなる。したがって、メッキ溶液のエージングに対する耐性に関して有利な影響が当該やり方からも生じる。

陽極空間にあり、そこで形成された第二鉄イオンを含有するメッキ溶液は、最も短い通路を介して金属イオン発生器に移送され、そこで再び銅が豊富となり、第一鉄イオンが形成される。実際的な操作において、金属イオン発生器内の銅溶液と処理される材料での銅析出との間の均衡の条件が確立する。

図 3 に、2 つのパートに分かれた金属イオン発生器を有した本発明の別の実施例が示される。金属イオン発生器 2 内の銅イオンの豊富なメッキ溶液は陰極空間 15 へのみ導かれる。更にこの溶液は第一鉄イオンのみを含有し、第二鉄イオンは含まない。メッキ溶液は陰極空間 15 から陽極空間 16 へ連続して導かれる。金属イオン発生器で形成された第一鉄イオンはしたがって、陰極空間を通過後に、メッキ溶液とともにポンプを介して陽極空間へ入る。メッキ溶液の陰極空間へ

の供給は、別のポンプ11によってもたらされる。流体力学的定常性及びそれに起因する一定の搬送条件は、酸化還元系の電気化学的に活性な添加物によって有利である。

更にメッキ溶液のこの連続的な案内によって、陰極空間から引き出されたメッキ溶液の分配が可能となる。陰極空間と陽極空間とからなる電解質空間1での銅イオンの濃度を制御するために、溶液の一部が鎖線で示されたライン43を介して金属イオン発生器に直接案内される。この部分は酸化還元系の酸化化合物を事実上含有せず、その結果、銅分解率は、陽極空間から金属イオン発生器へ導かれる溶液の流れへのこの部分の混合によって減少する。三方弁(図示せず)を用いて2つの流れの部分の量制御によって、メッキ溶液中の銅イオン濃度は調整可能である。図2に示された装置配置において、その場合においても、2つの分かれた出口4、18が陰極空間と陽極空間からのメッキ溶液のために存在するが、

これらの可能性は用いられない。2つの空間の溶液は共にそこに運ばれ、金属イオン発生器へ一緒に案内される。金属イオン発生器からの再生された溶液は空間15、16に供給される。図3に従う手順は、陽極空間と陰極空間のメッキ溶液が電解質空間で共に混合されることなく、しかも排出溶液の完全な分離が陽極空間と陰極空間から出口4及び18において保証されない場合に有利である。

図1〜3において、銅イオンの豊富なメッキ溶液の容器3への案内は、一例として、下方からもたらされるように、また金属イオン発生器への案内は上方からもたらされるように示される。対応するように、容器3から出口4と18からのオフラインは上方に示され、金属イオン発生器2からのそれは下方に示される。例えば下方から金属イオンへの溶液の案内のような他の向きのメッキ溶液の循環もまた可能である。

特にプレート形状の処理材料、好ましくは回路基板の装置配置を通る水平流路での電解金属化のための、本発明の別の実施例が図4に示される。側面の一部が示された系は、電解パート20とその下方に示されるように銅で充填された金属イオン発生器21とからなる。電解パート20は複数個の固有電解槽からなる。それら固有槽の4つが図4において参照番号22、40、41、42で示され、

それぞれに処理材料24の上側と下側に不溶性陽極23が備えられる。処理材料は整流器(図示せず)に電気的に連

結し、陰極極性を与えられている。これは装置施設を通してローラ乃至円盤26によって矢印25の方向に搬送される。搬送要素26は装置施設全体に沿って均一に分配される。図の簡略化のために、ここではこれら要素が搬送路の始点と終点でのみ示されている。サージノズル乃至フラッドパイプ27、39も電解室に均一に分配されて存在する。これらは既に上記されたノズル組立品に対応する。

金属イオン発生器21からのメッキ溶液はポンプ29によってパイプライン28を介してフラッドパイプ27、39へ供給される。メッキ溶液はフラッドパイプ乃至サージノズルの出口開口を通して処理材料24の表面に流れる。これに関連して、銅イオンは金属銅に還元され、処理されるべき材料上に金属層として析出し、同じく存在する第一鉄イオンは排出電解質とともに陽極23へ向かう方向に運ばれる。陽極から陰極への逆流を避けるために、図4にその効果が概念的に示された種々の方法がとられる。銅の豊富なメッキ溶液が陰極(処理材料)への流れに用いられる。プレート状の処理材料から、溶液の流れは、矢印30で示されるように、陽極へ向かう方向において連続するように偏向する。好適に用いられる穴の開いた陽極の場合、溶液はこれら陽極を通して、そして吸引パイプ31とパイプライン32を介して金属イオン発生器に戻る。陽極は、例えば、エキスパンデッドメタル又は拡張金網からなる。開口33は流れプロセスを支持する。

渦巻きの形

成を回避するために、処理される材料へ向かう方向に延びる緩衝壁34が吸引パイプに配置されう。緩衝壁と処理材料の間での間隙35は数ミリメートルになる。流体力学の観点から、これは事実上、好ましい流れ条件を有する閉鎖電解槽を形成する。フラッドパイプ27はまた、別の起こりうる渦巻きを防止するため

に緩衝壁36を備えうる。

相違する数の異なるフラッドパイプが、図4に示された装置配置の電解槽において例示される。メッキ溶液の循環は、吸引パイプより上方の基準37が設備の

電解部分にあるようになる。右側に示された電解槽 4 2 において、仕切壁 3 8 が陽極 2 3 の各々と処理材料 2 4 の間に示される。このようにして、直接通路を介して陰極空間と陽極空間におけるメッキ溶液の交換は最小限度になる。イオン透過性仕切壁の使用によって、他方では、室の間のイオン交換は可能になる。陰極空間の溶液は、端側で出る。陽極空間において別のフラッドパイプ 3 9 が備えられる。この室内での溶液は吸引パイプ 3 1 を介して出て行く。そのような槽のために、図 3 に基づいて既に記載されたような連続的な流れが再び好適である。

陽極空間から吸引パイプ 3 1 を介して金属イオン発生器 2 1 へ至るメッキ溶液の案内は、第二鉄イオンの寿命をできる限り短く維持するために、最短の通路を介して行われうる。したがって、金属イオン発生器 2 1 はここでも電解パート 2 0 にできるだけ近

いように配置される。このようにして、短い接続路と短い搬送時間が結果として生じる。構造原理は有利には、パート 2 0 及び 2 1 が完全な系を形成するように選択することも可能である。幾つかのフラッドパイプ 2 7 のそれぞれが、ポンプ 2 9 によって図 4 に示されるようにして供給される。しかしながら、単一のポンプも使用可能である。これによって、フラッドパイプ 2 7、3 9 と金属イオン発生器 2 1 との間がより長い通路となる。それら接続ラインでのメッキ溶液は酸化還元系の酸化化合物を实际上含まない。それ故、添加化合物の保護はこの領域でも保証される。

電気メッキ設備が図 4 に側面で示される。図示のパート（陽極、パイプ）は図面での紙面方向へ、それ故、処理されるべき材料にわたり搬送方向に対し横方向に延びている。例えばフラッドパイプ 2 7 のような陽極と陰極の間の電気フィールドにあるパーツは、電氣的に不導性のプラスチックからなる。それらの電気遮蔽作用は、処理されるべき材料が設備をゆっくり貫通し、それ故、異なる電気フィールドに連続的にさらされるので、ここでは邪魔にならない。

図 5 に、2 つの金属イオン発生器 4 4、電解質空間 1 及び 2 つの補助電解質容器 4 5 を有した本発明に従う装置配置を示す。この装置配置は、浸漬プロセスで稼働される。この場合、槽は処理材料 6 の前側及び後側の電気メッキのために対

称的に展開される。図に示された 2 つの金属イオン発生器 4 4 と電解質容器 4 5 は各

々の場合で同様に個々に備えられ、そのような場合において処理される材料の両側に配置される。

金属イオン発生器 4 4 は上方開口 4 7 を有した好ましくは丸い管状体 4 6 からなる。このために用いられる全ての材料はメッキ溶液と当該溶液に含有した添加物に対して耐性がある。少なくとも 1 個のパイプソケット 4 9 が金属イオン発生器の底部 4 8 を通って金属イオン発生器の内側へ延在する。このパイプソケットは側方開口 5 0 を有する。これらは、一方で金属銅のパイプライン系への貫通を防ぎ、他方でメッキ溶液の金属イオン発生器への移動を可能にするスクリーンを形成する。上の小さなルーフがパイプソケットの先端を閉じる。同時に当該ルーフは、金属イオン発生器のこの範囲にある微小な銅顆粒物のない側方開口 5 0 を保持する。底部より下に、混合・収集室 5 1 がある。銅粒子及びスクリーンを通過することができた不純物がその中に集まる。ベース板 5 2 を開けた後に、当該室は清掃目的のためにアクセス可能となる。操作に関して、陽極空間 1 6 から汲み上げられた銅溶解第二鉄イオンの豊富なメッキ溶液が入る。更に酸化酸素を含む空気もまた、ライン 5 6 を介して金属イオン発生器へ吹き込まれうる。この場合、室 5 1 は同時に混合室として供される。パイプソケット 4 9 での穴 5 0 を通って、メッキ溶液と、おそらく空気が金属イオン発生器の内側に入る。発生器の下側領域に、金属銅の溶解によって形成された主に細かな銅顆粒物がある。これは、第二鉄

イオンの豊富なメッキ溶液に対して、銅の溶解のためにすぐに用いられる非常に大きな有効表面を有する。第二鉄イオンはしたがって、第一鉄イオンに素早く還元され、同時に銅の溶解を伴う。金属イオン発生器の内部で、第二鉄イオンの量は上方へ急速に減少する。これによって、顆粒物乃至部分 5 3 として導入された電解銅が上方への方向において連続的により少ない程度に溶解される結果となる。顆粒物の寸法は、金属イオン発生器の上部領域において大きいままである。そ

れ故、メッキ溶液の透過性も保持される。オーバーフロー部54を通じて、金属イオン発生器から電解質容器45への圧力なしに溶液は排出される。金属イオン発生器の内部で、オーバーフロー部54は、上方から下へ向かい滑動する銅顆粒物53が発生器の詰まりを引き起こすことのないように下方に曲がっている。発生器に入り、同時に銅表面の溶解にとつて十分に長いメッキ溶液の互いに適した十分に大きな滞留時間の結果として、オーバーフロー部54を越えて電解質容器45に流れるメッキ溶液は、もはや第二鉄イオンを実際上含まない。再生ユニットのそのような大きな寸法決めはそれ故、メッキ溶液の添加化合物での第二鉄イオンの作用が発生器の中央領域で既に完結することを保証する。

金属銅53での金属イオン発生器の充填及び再充填は上方から、例えばホッパー形状の開口47を介してもたらされる。当該開口はカバーによって閉じることができ、メッキ溶液の存在しない

オーバーフロー部54の上方域は、金属イオン発生器で溶解することとなる金属銅の貯留に供される。充填及び再充填は手作業でなされる。装置配置は、充填開口47での圧力の不存在と垂直乃至斜め配置のために充填プロセスの自動化に非常に良く適する。充填は連続的に又はバッチ式に行われうる。運搬技術では公知である搬送ベルト乃至振動式コンベア（ここでは図示せず）は金属銅を発生器の開口47へ搬送する。

本発明は、異なる幾何学的形状の銅部品が金属イオン発生器内で溶解しうる利点を有する。しかしながら、異なる形状は異なる積み重ね態様を有する。メッキ溶液に対するパイル部の透過性を維持するため及び溶液に影響を受ける十分に大きな銅表面を保証するために、補助的な個々のやり方が可能である：

発生器内の下向きに傾斜したプレート55は、下方域で銅があまりぎりぎり詰まって固くなりすぎること防止する。当該プレートは、導入された金属銅部品サイズに適する寸法の穴を備える。当該穴はプレート毎に、銅の溶解に対応して頂部から底部へかけてより小さく選択される。同様にプレートの寸法は頂部から底部へかけて増加するようになる。傾斜角度もまた、金属イオン発生器へ導入される銅片の状況に適合可能である。

金属イオン発生器自身の傾斜位置も同じ結果をもたらしうる。金属イオン発生器の下方領域又は混合・収集室51への空気の吹き込み56によって、銅溶解物質、この場合には酸素が同様に導

入されうる。これに加えて、これと関連した金属イオン発生器での銅顆粒物の渦巻きが、第二鉄イオンの還元及び銅の溶解を増加する。同時に、銅部品を通るメッキ溶液の透過性が増加する。互いにくつつく銅充填物とともに、時々又は連続的に金属イオン発生器を揺り動かすことが望ましくもある。揺り動かし運動は好適には、自動充填を同時にもたらしうる振動コンベアから得ることができる。金属イオン発生器の障害のない連続的な操作のための上記やり方のすべては、互いに組み合わせることが可能である。

図5及び6に示された電解質容器45、67は、金属イオン発生器44、66を通る流れへの処理材料6、69に沿ったメッキ溶液の流れの依存関係を減らすのに供される。これは、両回路において、メッキ溶液の量とその速度が個々に調整可能であるという利点を有する。これらプロセスは図5を参照して下記に記載される。

メッキ溶液はポンプ57によって電解質容器45から電解質空間1に搬送される。当該溶液はそこに配置されたフラッドパイプ58を介して処理材料6に流れ、流れパイプ59から液体透過性の不溶性陽極5に流れる。流れパイプ58及び59を介する溶液の流れの分割は、図には示されない調整可能な弁によってもたらされる。陰極空間15から、メッキ溶液は出口8を介してパイプライン60及び出口61を通じて電解質容器45に戻るように流れる。陽極5の後方に接近して、吸引パイプ62があり、これを

通して第二鉄イオンの豊富なメッキ溶液が、ポンプ63によって引かれ、高速で金属イオン発生器に搬送される。それから、第一鉄イオン及び第二銅イオンの豊富な溶液が電解質容器45に再び戻る。

フラッドパイプ58及び59を介する流れの分割は、余剰分が陰極空間15へ綿着するように調整される。これは陽極空間16と等しくなる。2つの空間が図

5に示されるように仕切壁17によって分けられるならば、当該仕切壁での少なくとも1つの開口64は、2つの空間でのメッキ溶液の均一化が矢印に示された方向に生じるようにする。したがって、電解質空間1での溶液の混合を避け、陽極空間から陰極空間への第二鉄イオンの対流搬送を避けるために、単に陽極空間16でより陰極空間15でメッキ溶液がより高い静水圧力となるようにする必要がある。これは、ポンプ57の回路のフラッドパイプ58とフラッドパイプ59を介する部分的な流れの対応する調整によって保証される。加えて、ポンプ57と63の回路は互いに無関係である。

金属イオン発生器の内部で、供給流れて導入された全ての第二鉄イオンは第一鉄イオンに還元される。それにもかかわらず、非常に小さな、殆ど測定できない数の第二鉄イオンが金属イオン発生器を通過し電解質容器45に入入ることを排除することができない。前記容器に入った第二鉄イオンを第一鉄イオンに還元するために、銅部品65がこの容器に同様に導入される。この場合、銅

くずを同様に用いてもよい。

プロセスを実行するための本発明に従う装置の別の実施例が図6に示される。断面図で示された水平の回路基板電気メッキ設備である。図では、金属イオン発生器66、電解質容器及び電解メッキ室68を示している。金属化されるべき回路基板69は装置配置中でクランプ70で把持され、設備を通して水平に搬送される。回路基板の整流器（図示せず）の陰極との接触は同様に、これらクランプを介してもたらされる。他の実施例においては、当該接触はまた接触ホイールによってもたらされる。ポンプ71は、フラッドパイプ72、73を介して回路基板及び穴の開いた不溶性陽極74にメッキ溶液を注ぐ。出口75を介して、メッキ溶液は陰極空間から電解質容器67へ導き戻される。陽極空間から、ポンプ86は、第二鉄イオンの豊富であったメッキ溶液を、吸引パイプ76を介して高速で金属イオン発生器に導く。液面を調整するためのオーバーフロー部として開発された出口77によって、過剰のメッキ溶液は陽極空間の上方域からまた金属イオン発生器66への回路へ進み、電解質容器67へは進まない。金属イオン発生器は、図5に関して記載されたように構成される。オーバーフロー部78を介

して、メッキ溶液は電解質容器67へ戻る。当該容器において、この領域におそらく存在する漂遊第二鉄イオンの第一鉄イオンへの還元をもたらす銅部品79が同様に含有されている。更に、仕切壁80が陽極空間と陰極空間の間に設

けられる。当該仕切壁での開口81によって、ここでも、メッキ溶液の陰極空間から陽極空間への流れが均等化される。流れのこれらの向きは仕切壁が存在していなくとも同様に確立される。

図4及び6に示されたような水平に操作される連続設備及び垂直に操作される電気メッキ設備は電解槽の長さにおいて数メートルの寸法を有する。したがって、実際問題として、好適には幾つかの金属イオン発生器が設備に沿って配置される。これは、電解槽に接近した空間近傍にそれら発生器をセットするか、電解槽、電解質空間及び金属イオン発生器を部分的又は完全に一方を他方の内部に配置することを可能にする。

回路基板を電気メッキ設備に通過させる間、クランプ70もまた、それら接触部82の領域で金属化される。この層は、クランプを再び使用する前に除去されなければならない。これは、クランプを電気メッキ設備の始めの部分に戻す間に公知のやり方でなされる。これに関連して、戻りクランプ83は電解槽68内のメッキ溶液と接続した別の区画室84を通過する。金属除去のために、クランプ83は、ワイパー接触部を介して不図示の整流器の陽極と連結する。この整流器の陰極は陰極板85に連結している。電解による金属除去プロセスの間、クランプ83の絶縁層上の銅被覆は、完全に溶解する前に、電流供給部との電気接触を失う。したがって、これら領域での銅の薄層被覆はもとのままである。それゆえ、本発明に従って、金属除去のためのパラメータ、即ち、

電流と時間は、例えば金属除去路 (demetallization path) の70%だけが金属層の除去のために必要とされるように調整される。残りの路において、3価鉄イオンがクランプの金属接触部分での電解電流によって生じる。これらイオンは接触のない銅被覆がおそらくまだ存在する場所に正確に存在する。これらはこの銅を無電解で溶解する。電解槽内の第二鉄イオンの顕著でない増加は、処理材料の

金属化に比べて非常に小さな電流と表面とが関係するだけなので、この結果として生じる。

金属の実施可能な析出を維持するために、メッキ溶液中の銅含有量は所定の限界の範囲内に保たなければならない。これは、消費率と銅イオンの添加率とが一致することを前提とする。銅含有量を調べるために、メッキ溶液の吸収力が例えば 700 nm の波長で測定される。イオン感応性の電極の使用が適することが同様に判明した。得られた測定値は、記載された発明の特定の実施例での銅イオン濃度を維持するために制御値が用いられるコントローラの実際値として供される。

酸化還元系の化合物の濃度の分析的な注意のために、電位測定がなされる。この目的のために、白金電極と基準電極とから形成される測定槽が用いられる。化合物の所定の全濃度に対する酸化還元系の酸化化合物と還元化合物の濃度比で測定された電位の好適な校正によって、対応する濃度比が決定される。測定電極が陽極空間及び陰極空間の両方並びに装置配置のバイブライン

に据え付けられる。

例えば銅の製造に必要とされる酸化還元系の酸化や添加化合物の陽極での可能な分解のような陽極プロセスを証明するために、陰極電位が基準電極に対して測定される別の測定装置が備えられる。この目的のために、陽極は電位測定機器を介して対応する基準電極と接続される。

例えば循環の電解電量計を用いた添加化合物の含有量の測定のような、別のガルヴァーニ電流技術のパラメータの連続的又は非連続的測定が有利である。それ故、操作上の長い休止後、濃度の一時的変化が生じうる。瞬間値の認識が、添加されるべき化学薬品の不適な供給を避けるために用いられる。

次の例が本発明の更なる説明となる。

例1

本発明に従うやり方（金属イオン発生器内での銅部品の大きな固有表面、装置配置全体での高速な流れ、陽極での酸化によって形成された酸化還元系の酸化化合物が陰極に達することがないような流れの案内）を用いて、図 2 に従う装置配

置において、次の組成を有する銅浴（銅溶液）が用いられる：

- 80 g/l の硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- 180 g/l の濃縮硫酸
- 10 g/l の硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) としての鉄
- 0.08 g/l の塩化ナトリウム

並びに次の増白剤：

- 1. 5 g/l のポリプロピレングリコール
- 0.006 g/l の 3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩
- 0.001 g/l の N-アセチルチオ尿素
- 84% の電流効率が測定された。100 アンペア時間/リットルで、
- プロピレングリコール 3.3 g/kAh
- 3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩
- 0.3 g/kAh
- 0.04 g/kAh
- N-アセチルチオ尿素

のように消費量が測定された。

析出層の破壊に関する延びは、試験の最後で 17% になった。

例2

図 3 に示された装置配置において、例 1 の試験が繰り返され、メッキ溶液は陰極空間及び陽極空間を連続的に通して導かれた。92% の電流効率が得られた。100 アンペア時間/リットルで再び測定された消費量は以下の通りであった：

- プロピレングリコール 2.0 g/kAh
- 3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩
- 0.2 g/kAh
- 0.02 g/kAh
- N-アセチルチオ尿素

破壊に関する延びは、20% に改善された。この試験において、被覆された回路基板は、穴の範囲に割れを生じることなく、2 度のハンダ衝撃試験 (288℃ のハンダ温度で 10 秒間) を通過した。析出物は均一に光沢のあるようになった。

。

例3

図4に従う水平設備において、回路基板は次の組成のメッキ溶液で銅メッキされた：

80 g/lの硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

200 g/lの濃縮硫酸

8 g/lの硫酸第二鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

0.06 g/lの塩化ナトリウム

増白剤として以下が加えられた：

1. 0 g/lのポリプロピレングリコール

0. 01 g/lの3-(ペンズチアゾリル-2-チオ) -

プロピルスルホン酸、ナトリウム塩

0. 05 g/lのアセトアミド

電解質温度34℃で、明るい金属層が、かき傷をつけられた銅積層上に6アンペア/dm²の電流密度で得られた。このように金属化された回路基板は、5回のハンダ衝撃試験(288℃のハンダ温度で10秒間)に耐えた。電流効率は91%であった。メッキ溶液の処理(消費された添加物質の組成)において問題は生じなかった。

例4 (比較例)

例1に記載された試験が電解槽において実施された。本発明に従うやり方は用いられず、特に本発明に従う陰極及び陽極への流れの供給は行われなかった。

30℃のメッキ溶液の温度で、明るい金属層が、かき傷をつけられた銅積層表面上に得られ、4アンペア/dm²の電流密度であった。陰極での電流効率は僅かに68%であった。浴容器から処理材料を引き上げることによってメッキ溶液の飛沫同伴(entrapment)なしに添加化合物の消費量は、平均して100アンペア時間/リットルで以下の通りであった：

プロピレングリコール

5 g/kAh

3-メルカプトプロパン-1-スルホン酸、ナトリウム塩

N-アセチルチオ尿素

1. 6 g/kAh

0. 2 g/kAh

析出層の破壊に関する延びは、試験の最後で僅かに14%であった。

例5 (比較例)

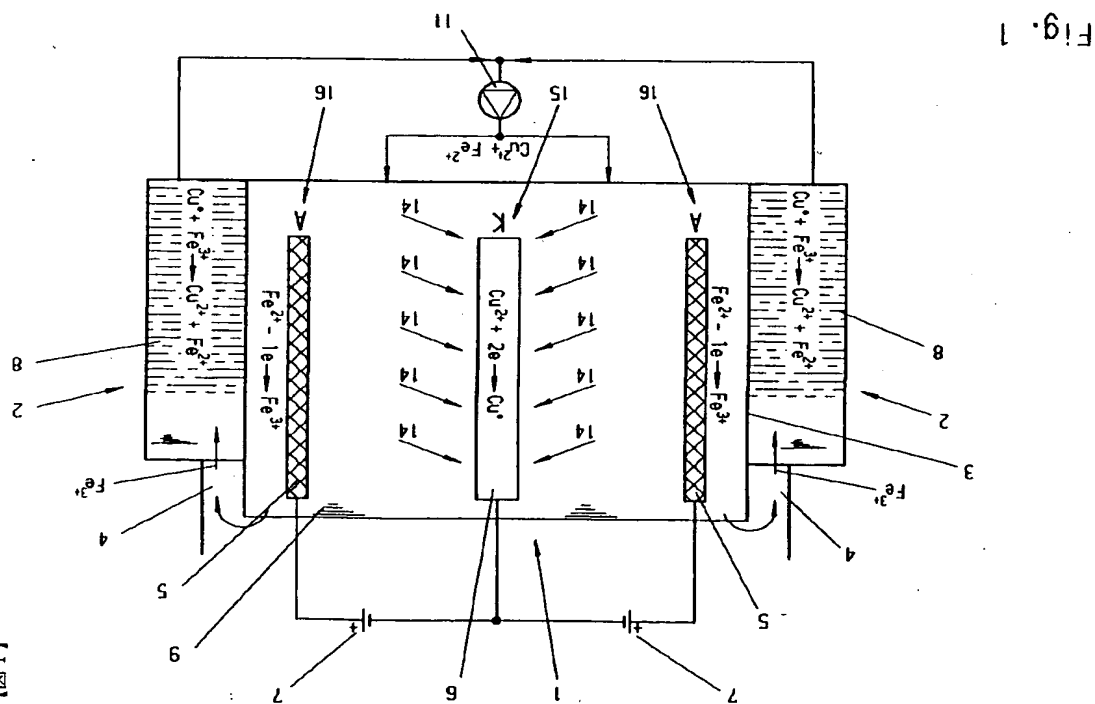
銅の支持層が溶液から長い時間で予め析出された後に、例1に従い、銅層が回路基板上に析出した(2000アンペア時間/リットル)。

回路基板はもはや割れなしに2回のハンダ衝撃試験(288℃のハンダ温度で10秒間)に耐えなかった。更に、不均一な銅層

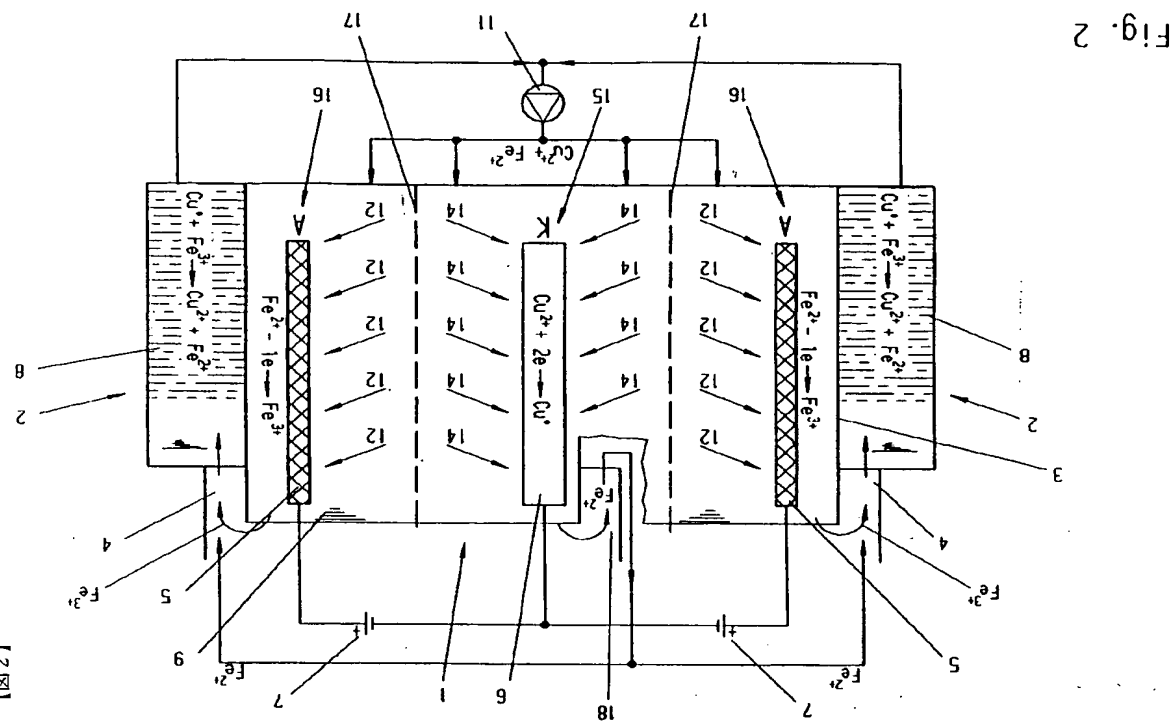
が得られた。例1～3において、破壊に関して良好乃至非常に良好な延びを備えた銅層は、なるほど析出した。陰極での電流効率及び物理機械的な層特性を制御するためにメッキ溶液に加えられた添加化合物の消費量は、満足できるものであった。銅層の外観は非常に良く、使用試験に耐えた。

他方、銅の電解析出に関するメッキ溶液の長い装荷後、適当な結果はもはや得られなかった。

【図 1】



【図 2】



【图3】

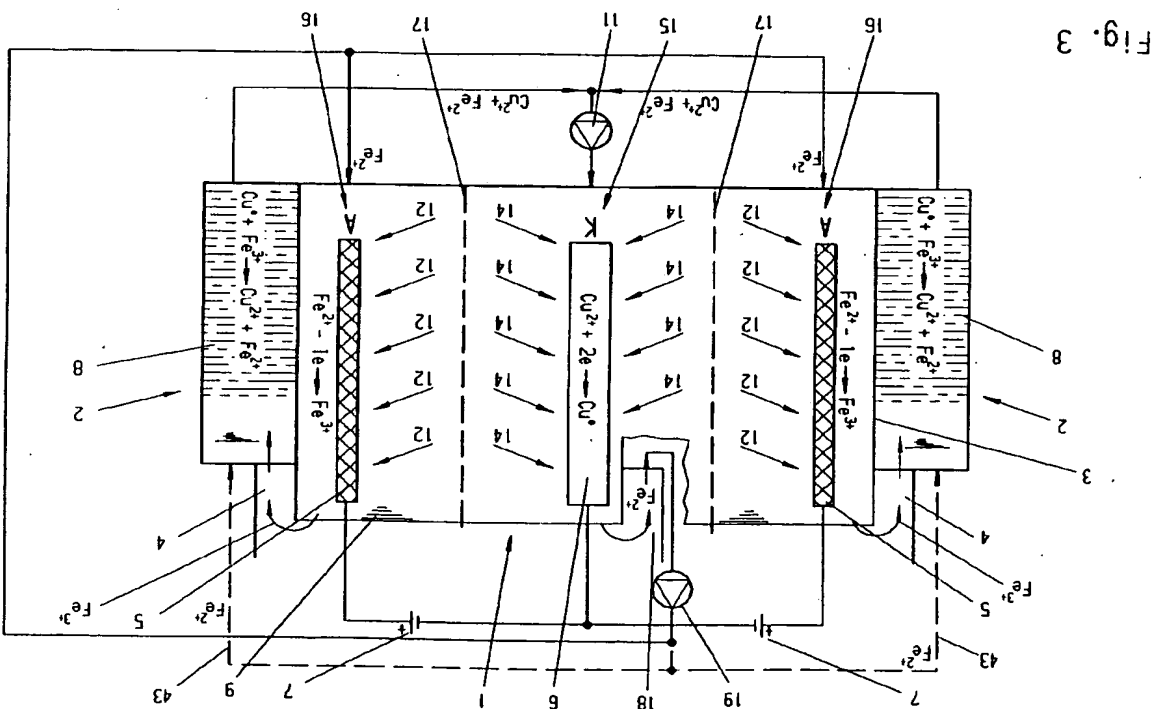


Fig. 3

【图4】

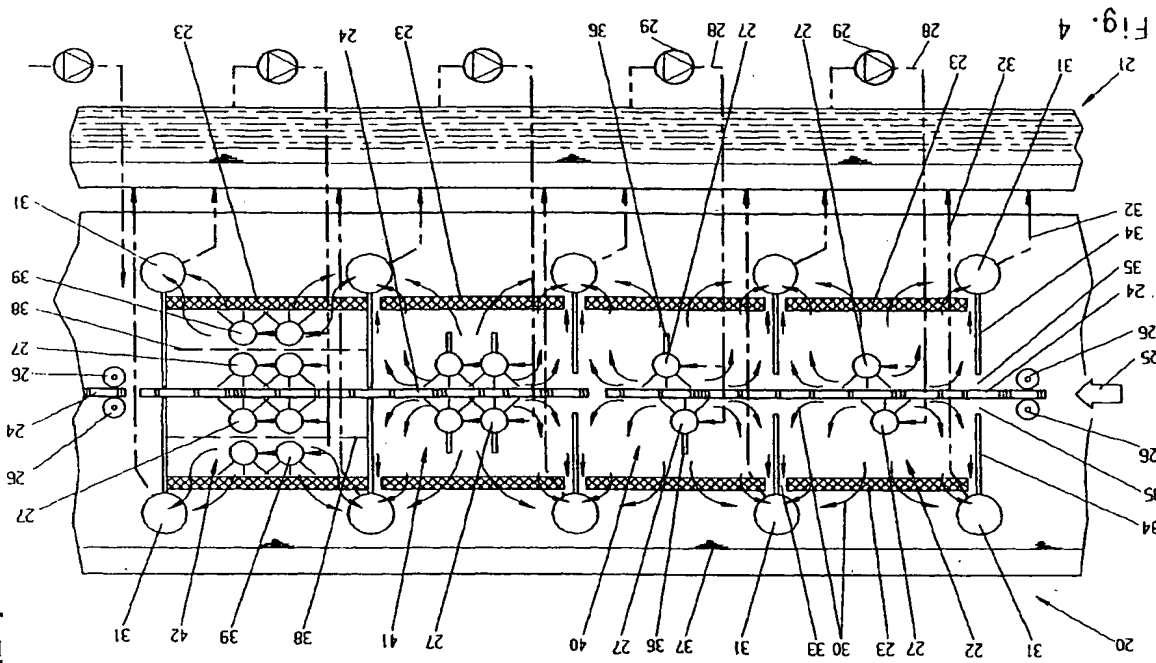


Fig. 4

【図 5】

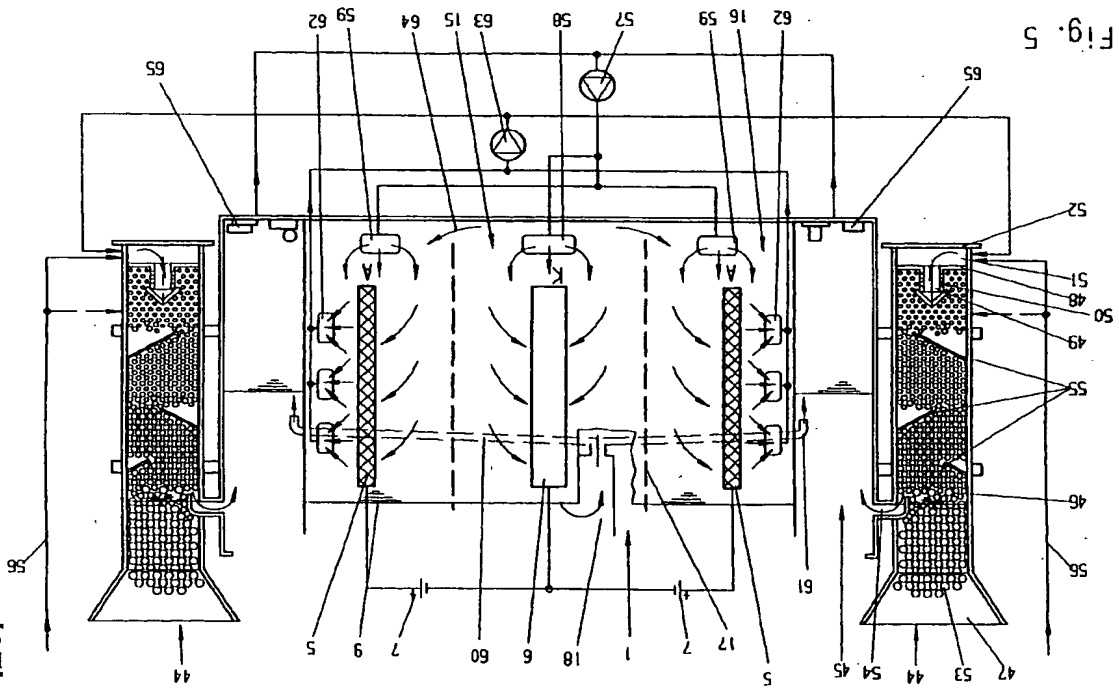


Fig. 5

【図 6】

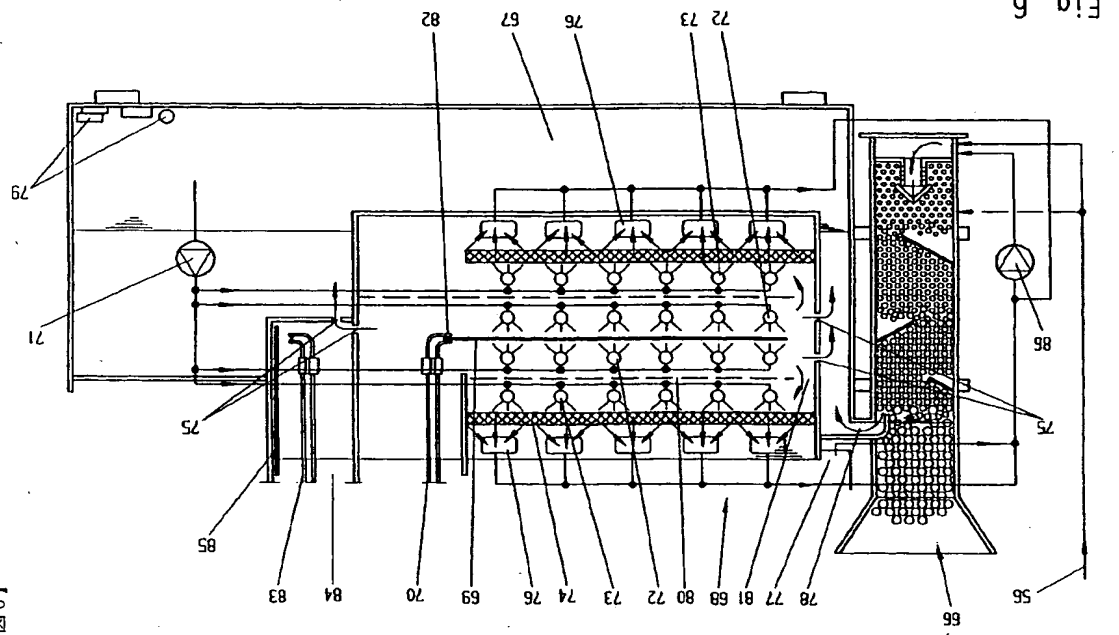


Fig. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/DE 94/01542	
CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C25D1/14	
According to International Patent Classification (IPC) or to other national classification and IPC B FIELD SEARCHED Maurice documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C25D	
Documentation searched other than international documentation in the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Origin of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 208 (C-361) (2264) 22 July 1986 & JP A, 61 048 599 (NIPPON STEEL CORP) 10 March 1986 see abstract
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 21 (C-263) (1744) 29 January 1985 & JP A, 59 170 299 (SHIN NIPPON SEITETSU KK) 26 September 1984 see abstract
<input type="checkbox"/> Prior documents are based on the construction of text C. <input type="checkbox"/> Patent (family) members are listed in table.	
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which it was intended to improve or which it was intended to replace "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) on claims or other special features (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" text documents published after the international filing date or during claim and prior art search with the application but not published in the prior art search "X" document of particular relevance to the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention is distinguished from the document by one or more additional features "Z" document of particular relevance, the claimed invention is distinguished from the document by one or more additional features "M" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 April 1995	18.04.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1359 NL-2200 HV Rijswijk Tel. (+31) 78 626 5000 Fax (+31) 78 626 5010	Authorized officer Nguyen The Nghiep, N

フロントページの続き

(72)発明者 ダムス ヴォルフガング
ドイツ連邦共和国 デー・13437 ベルリ
ン ヘルムスドルファー シュトラッセ
537ー
(72)発明者 シュナイダー ラインハルト
ドイツ連邦共和国 デー・90556 カドル
ツブルク アルテ フェルターー シュトラ
ーセ 37